

 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 21 Anmeldenummer: **81109736.9**

 51 Int. Cl.³: **C 04 B 35/56**

 22 Anmeldetag: **17.11.81**

 30 Priorität: **24.11.80 DE 3044162**

 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.06.82 Patentblatt 82/22

 84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL SE

 71 Anmelder: **Annawerk Keramische Betriebe GmbH**
Postfach 44
D-8633 Rödental 1(DE)

 72 Erfinder: **Gugel, Ernst, Prof. Dr., Dipl.-Ing.**
Lauterburgstrasse 47a
D-8633 Rödental(DE)

 72 Erfinder: **Leimer, Gerhard, Dr., Dipl.-Ing.**
Sonnenleite 23
D-8633 Rödental(DE)

 74 Vertreter: **Betzler, Eduard, Dipl.-Phys. et al,**
P.O.Box 700209 Plinganserstrasse 18a
D-8000 München 70(DE)

 54 **Polykristalliner Formkörper aus Siliziumkarbid und Verfahren zu seiner Herstellung.**

 57 Ein drucklos gesintert polykristalliner Formkörper mit einer Dichte von mindestens 98 % der theoretischen Dichte des Siliziumkarbids, bestehend aus mindestens 92 Gew.% α -und/oder β -Siliziumkarbid, das in Form eines homogenen Gefüges mit Korngrößen von maximal 10 μm vorliegt, enthält neben bis zu 3 Gew.% Bor einen Anteil von etwa 0,5 bis 5 Gew.% eines reduzierend wirkenden Metalls oder Seltenerdmetalls, wie Titan, Zirkon, Hafnium, Skandium, Yttrium, Lanthan und Cer, oder Gemischen davon, weist eine Biegebruchfestigkeit (gemessen nach dem Vierpunktverfahren) bis 1400°C von mindestens 500 N/mm² auf und ist im wesentlichen frei von freiem Kohlenstoff. Er hat Festigkeitswerte in der Größenordnung derjenigen von Formkörpern aus heißgepreßtem Siliziumkarbid und kann mit vergleichsweise geringer Streuung hergestellt werden.

Hergestellt wird er nach einem Verfahren, bei dem das Ausgangsmaterial drucklos gesintert und dem Siliziumkarbid-ausgangspulver 0,5 bis 5 % reduzierend wirkende Metalle oder Seltenerdmetalle allein oder in Mischung zugesetzt, diese Mischung geformt und der Formkörper bei Temperaturen von 1900°C bis 2200°C im Vakuum oder unter einer Schutzgasatmosphäre drucklos gesintert wird, wobei als Siliziumkarbidpulver ein solches mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 10 und 20 m²/g verwendet wird, bei dem mindestens 95 % der Körnung unterhalb 1 μm liegen und das frei von zu Metallen reduzierbaren Verunreinigungen ist, die bei der Sintertemperatur schmelzflüssig sind. Der Formkörper

per kann einer heißisostatischen Nachbehandlung ausgesetzt werden.

Dipl.-Phys. Eduard Betzler

Dipl.-Ing. W. Herrmann-Trentepohl

PATENTANWÄLTE

Professional representatives
to the European Patent Office.

0052851

8000 München 40,
Eisenacher Straße 17

Pat.-Anw. Betzler

Fernsprecher: 089 / 36 30 11

36 30 12

36 30 13

Telegrammanschrift:

Babelzpat München

Telex 5 215 360

4690 Herne 1,

Schaeferstraße 18

Postfach 1140

Pat.-Anw. Herrmann-Trentepohl

Fernsprecher: 0 23 23 / 5 10 13

5 10 14

Telegrammanschrift:

Bahrpatente Herne

Telex 08 229 853

Ref.: MO 7318

in der Antwort bitte angeben

Zuschrift bitte nach:

München

Annawerk Keramische Betriebe Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Postfach 44

8633 Rödental 1

Polykristalliner Formkörper aus Siliziumkarbid und Ver-
fahren zu seiner Herstellung.

05

Die Erfindung bezieht sich auf einen polykristallinen
Formkörper aus Siliziumkarbid mit einer Dichte von
mindestens 98 % der theoretischen Dichte des Silizium-
karbids und richtet sich ~~ferner~~ auf ein Verfahren zur
Herstellung solcher Formkörper.

Polykristalline Formkörper aus Siliziumkarbid zeichnen
sich durch viele wertvolle Eigenschaften aus, wie
Oxidationsbeständigkeit und Temperaturwechselbe-

- ständigkeit, günstiges Kriechverhalten, relativ niedrige Dichte, geringe thermische Ausdehnung sowie hohe Wärmeleitfähigkeit und große Härte. Aufgrund dieser Eigenschaften läßt sich Siliziumkarbid z. B. mit Vorteil als Werkstoff für Hochtemperaturmaschinenbauteile verwenden.
- 05
- Vergleichsweise hohe Festigkeitswerte von bis zu 600 N/mm² und mehr erreicht man mit heißgepreßtem Siliziumkarbid, welches vom stofflichen Aufbau her praktisch nur Siliziumkarbid neben geringen Mengen an Aluminium-, Bor- und Eisenverbindungen enthält. Allerdings ist dieses Verfahren aufwendig, so daß es aus wirtschaftlichen Gründen nicht zum Einsatz kommt.
- 10
- Außerdem eignet sich das Verfahren nur für relativ einfache Formen.
- 15
- Wesentlich freier in der Formgestaltung ist man beim drucklosen Sintern von Siliziumkarbid.
- 20
- In der DE-OS 24 49 662 ist ein drucklos gesintertes Siliziumkarbid beschrieben. Das Wesentliche dieser Lehre besteht darin, äußerst feinkörniges Siliziumkarbidpulver zu verwenden, um eine bezüglich Elektroneutralität stark gestörte und damit sinteraktive Oberfläche zu erhalten, d. h. Pulver einzusetzen, bei denen Atombeweglichkeiten möglich sind. Ausgegangen wird von der β -Modifikation des Siliziumkarbids, weil bei dieser das Herstellungsverfahren so
- 25
- 30

gewählt werden kann, daß das Siliziumkarbid äußerst feinkörnig anfällt und damit eine zusätzliche Zerkleinerung entfällt. Ein wesentlicher Teil des Herstellungsverfahrens besteht darin, durch Zusätze von Bor und Kohlenstoff das Verhältnis von Korngrenzenergie zur Oberflächenenergie in ein für ein Sintern unter Schwindung günstiges Verhältnis zu rücken. Da sich Bor in Siliziumkarbid geringfügig löst, erniedrigt es die Korngrenzenergie, während Kohlenstoff die Oberflächenenergie erhöht, indem er das Siliziumkarbid von der dünnen, immer vorhandenen SiO_2 -Haut befreit.

In der DE-OS 26 24 641 wird beschrieben, daß auch ein druckloses Sintern der α -Modifikation von Siliziumkarbid möglich ist, wenn dieses Siliziumkarbid entsprechend fein aufbereitet ist. Als Sinterzusätze werden ebenfalls Bor und Kohlenstoff verwendet. Ein wesentlicher Vorteil der Möglichkeit des Einsatzes der α -Modifikation von Siliziumkarbid liegt darin, daß es hier zu keiner Phasenumwandlung kommen kann, wie es beim Einsatz der β -Modifikation des Siliziumkarbids beim Überschreiten bestimmter Sinter Temperaturen der Fall ist. Diese Phasenumwandlung bei der β -Modifikation des Siliziumkarbids ist mit einem Riesenkornwachstum verbunden, das eine weitere Verdichtung verhindert, oder, falls der Werkstoff schon dicht ist, zu schlechten Festigkeiten führt. Der Sintertemperaturbereich für eine optimale Verdichtung ohne Phasenumwandlung ist für die β -Modifikation des Siliziumkarbids relativ eng und somit in großen Ofenanlagen technisch nur unter erheblichem Aufwand zu beherrschen.

In der Europäischen Patentanmeldung 0004031 ist ein dichter polykristalliner Formkörper aus α -Siliziumkarbid und ein Verfahren zu seiner Herstellung durch drucklose Sinterung beschrieben, bei dem α -Siliziumkarbid in Submikronpulver-

form zusammen mit geringen Mengen eines Aluminium-
enthaltenden Zusatzes, wie Aluminiumpulver oder einer
nicht oxidischen Aluminiumverbindung und eines Kohlen-
stoff enthaltenden Zusatzes, wie Ruß, Phenol-Formaldehyd-
05 Kondensationsprodukte oder Steinkohlenteerpech unter
Formgebung kalt verpreßt und anschließend bei Temperaturen
von 2000 bis 2300°C drucklos gesintert wird. Dabei wird
von eigenen Versuchen ausgegangen, mit denen nachge-
wiesen wurde, daß auch bei Verwendung von α -Silizium-
10 karbid-Pulver als Ausgangsmaterial im drucklosen Verfahren
mit Bor und Kohlenstoff enthaltenden Zusätzen bei hohen
Sintertemperaturen übertriebenes Kornwachstum auftritt,
das zu einem inhomogenen Mikrogefüge im fertigen Sinter-
körper führt. Damit weisen die so erhaltenen Sinter-
15 körper eine Dichte von etwa 96 % TD (theoretische Dichte)
auf, jedoch sind die bei Temperaturen ab 2100°C ge-
sinterten Proben stark rekristallisiert und ihre Heiß-
biegefestigkeit liegt unterhalb von 300 N/mm². Nur die
bei 2050°C gesinterten Proben weisen ein homogenes fein-
20 körniges Mikrogefüge der durchschnittlichen Korngröße
von 5µm auf.

Daraus wird gefolgert, daß die drucklose Sinterung von
Siliziumkarbid mit Bor enthaltenden Zusätzen nur schwierig
25 zu bewerkstelligen ist, wenn Sinterkörper mit sowohl hoher
Dichte als auch gleichmäßigem feinkörnigen Mikrogefüge er-
halten werden sollen.

Um polykristalline Formkörper aus Siliziumkarbid mit
30 verbesserten Eigenschaften insbesondere einer hohen Warm-
festigkeit zur Verfügung stellen zu können, die auf einfache
Weise hergestellt werden können, wird nach der Europäischen
Patentanmeldung 0004031 Aluminium und Kohlenstoff als Zu-
satz eingesetzt. Dabei liegen Aluminium sowie gegebenenfalls
35 vorhandener Stickstoff und Sauerstoff im wesentlichen in
Form einer festen Lösung im Siliziumkarbidgitter vor, so daß

sie beispielsweise bis zu einer 2400-fachen Vergrößerung nicht als getrennte Phase nachgewiesen werden konnten.

05 Mit solchen Zusätzen kommt man zu Biegebruchfestigkeiten der Sinterkörper bei Raumtemperatur von mindestens 500 N/mm², die beim Temperaturanstieg bis 1600°C erhalten bleibt. Allerdings ist diese Biegebruchfestigkeit nach dem Dreipunktverfahren gemessen, bei dem
10 sich höhere Meßwerte ergeben als bei dem heute verwendeten Vierpunktverfahren.

Insbesondere aber zeigen auch die nach diesem offenbar am weitesten fortgeschrittenen Verfahren hergestellten polykristallinen Formkörper eine vergleichsweise hohe Streuung, d.h. die fertigen Formkörper weisen
15 untereinander gegebenenfalls stark voneinander abweichende Festigkeiten auf.

20 Aufgabe der Erfindung ist es, einen polykristallinen Formkörper aus Siliziumkarbid vorzuschlagen, der drucklos gesintert ist und trotzdem Festigkeitswerte in der Größenordnung derjenigen von Formkörpern aus heißgepreßtem Siliziumkarbid aufweist und darüber hinaus
25 mit vergleichsweise geringer Streuung hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wird bei einem polykristallinen Formkörper mit einer Dichte von mindestens 98 % der
30 theoretischen Dichte des Siliziumkarbids, bestehend aus mindestens 92 Gew.-% α und/oder β -Siliziumkarbid, das in Form eines homogenen Gefüges mit Korngrößen von maximal 10 μ m vorliegt dadurch gelöst, daß neben 0,3 bis zu 3 Gew.-% Bor einen Anteil von etwa 0,5 bis
35 5,0 Gew.-% eines reduzierend wirkenden Metalls oder

Seltenerdmetalls oder Gemischen davon enthält, eine Biegebruchfestigkeit (gemessen nach dem Vierpunktverfahren) bis 1400°C von mindestens 500 N/mm² aufweist und im wesentlichen frei von freiem Kohlenstoff ist.

05

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines solchen Formkörpers, bei dem das Ausgangsmaterial drucklos gesintert wird, kennzeichnet sich dadurch, daß dem Siliziumkarbidausgangspulver 0,5 bis 5 % reduzierend wirkende Metalle oder Seltenerdmetalle allein oder in Mischung zugesetzt, dieses Gemisch geformt und der Formkörper bei Temperaturen von 1900 bis 2200°C im Vakuum oder unter einer Schutzgasatmosphäre drucklos gesintert wird.

15

Eine Verbesserung läßt sich in Weiterbildung der Erfindung noch dadurch erzielen, daß besonders feines und superreines Siliziumkarbid als Ausgangsmaterial verwendet wird.

20

So wird man beispielsweise als Siliziumkarbidpulver vorteilhaft ein solches mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 10 und 20 m²/g verwenden, bei dem mindestens 95 % der Körnung unterhalb 1µm liegen und das frei von zu Metallen reduzierbaren Verunreinigungen ist, die bei der Sintertemperatur schmelzflüssig sind.

25

30

Mit diesem Verfahren lassen sich mit Sicherheit Werte erreichen, die vergleichbar sind mit jenen, die man mit heißgepreßten Siliziumkarbidformkörpern erreichen kann.

35

Die nachfolgende Tabelle zeigt vier verschiedene Siliziumkarbidformkörper, bei denen der unter I aufgeführte Formkörper nach dem nachgewiesenen Stand der Technik erzeugt

ist; der unter II aufgeführte Formkörper nach der
vorliegenden Erfindung; der unter III aufgeführte
Formkörper nach der Erfindung unter besonderer
Auswahl der Feinkörnigkeit des eingesetzten Silizium-
05 karbids; und der unter IV angegebenen Formkörper
demjenigen entspricht bei dem nach Beispiel III ver-
fahren ist, jedoch besonders reines Siliziumkarbid
zum Einsatz kam. Man erkennt deutlich die durch die
Erfindung möglichen Steigerungen der einzelnen kritischen
10 Werte des Formkörpers.

Zusatz	Beh.	RG	max	Ø	m
2,5 C 0,5 B	-	3,15	350	300	5
2,5 Zr 0,5 B	-	3,18	550	450	5
2,5 Zr 0,5 B	Wind- sichten	3,17	570	510	8
2,5 Zr 0,5 B	Wind- sichten und super- reines SiC	3,18	580	550	12

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Polykristalliner Formkörper mit einer Dichte von
mindestens 98 % der theoretischen Dichte des Silizium-
karbids, bestehend aus mindestens 92 Gew.-% α -und/oder
 β -Siliziumkarbid, das in Form eines homogenen Gefüges
mit Korngrößen von maximal 10 μm vorliegt, dadurch
gekennzeichnet, daß er neben bis zu 3 Gew.-%
Bor einen Anteil von etwa 0,5 bis 5 Gew.-% eines
reduzierend wirkenden Metalls oder Seltenerdmetalls oder
Gemischen davon enthält, eine Biegebruchfestigkeit (ge-
messen nach dem Vierpunktverfahren) bis 1400°C von
mindestens 500 N/mm² aufweist und im wesentlichen frei
von freiem Kohlenstoff ist.
2. Polykristalliner Formkörper nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß der Metall- oder
Seltenerdmetall-Anteil aus Titan, Zirkon, Hafnium,
Skandium, Yttrium, Lanthan und Cer oder einem Gemisch
davon besteht.
3. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern nach Anspruch 1
oder 2, bei dem das Ausgangsmaterial drucklos gesintert
wird, dadurch gekennzeichnet, daß dem
Siliziumkarbidausgangspulver 0,5 bis 5 % reduzierend
wirkende Metalle oder Seltenerdmetalle allein oder in Mischung
zugesetzt, diese Mischung geformt und der Formkörper bei
Temperaturen von 1900 bis 2200°C im Vakuum oder unter
einer Schutzgasatmosphäre drucklos gesintert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß als Siliziumkarbidpulver ein solches mit einer
spezifischen Oberfläche zwischen 10 und 20 m²/g ver-
wendet wird, bei dem mindestens 95 % der Körnung unter-
halb 1 μm liegen und das frei von zu Metallen reduzierbaren Ver-
unreinigungen ist, die bei der Sintertemperatur schmelz-
flüssig sind.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß der Formkörper einer heiß-
isostatischen Nachbehandlung ausgesetzt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0052851

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 9736.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	DE - A1 - 2 934 968 (HITACHI LTD.) * Ansprüche 1,2,5,6,11 *	1,3,5	C 04 B 35/56
A	DE - A1 - 2 916 817 (THE CARBORUNDUM CO.) * Ansprüche 7,20 *	3,4	
A	DE - B2 - 1 667 655 (N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN) * Ansprüche 1,2; Spalte 3, Zeilen 24 bis 34 *	1,2	
A	GB - A - 992 257 (THE CARBORUNDUM CO.) * Ansprüche 1,5,6 *	2	C 01 B 31/36 C 04 B 35/56 C 04 B 35/64 C 04 B 35/65 C 22 C 29/00
A	US - A - 4 097 293 (KOMEYA et al.) * Zusammenfassung *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 10-02-1982	Prüfer STROUD